

METHOD FOR POLYMERIZING BRANCHED ALPHA-OLEFIN

Patent number: JP1014213
Publication date: 1989-01-18
Inventor: TOMINARI KENICHI; NAGAMATSU SHIGEKI; KITANI
MASAAKI
Applicant: MITSUI PETROCHEMICAL IND
Classification:
- international: C08F2/00; C08F2/34; C08F2/44; C08F4/64; C08F10/14
- european:
Application number: JP19870167892 19870707
Priority number(s): JP19870167892 19870707

Abstract of JP1014213

PURPOSE: To obtain a branched alpha-olefin polymer, which is superior in melt- fluidity and melt-tension and has a good moldability, by a highly active and non-deashing polymerization process, by polymerizing a branched alpha-olefin in specified steps in the presence of a specified catalyst.

CONSTITUTION: In the presence of a catalyst composed of a highly stereoregular catalyst component essentially composed of magnesium, titanium, halogen and an electron donor, a catalyst component of an organo-aluminum compound and an electron donor, either a 5-10C branched olefin with a branch at the 3rd carbon atom or farther, alone or together with a 2-20C straight-chain olefin are polymerized or copolymerized in the following manner; that is, (a) polymerization or copolymerization is carried out in the presence of the aforementioned catalyst under a condition that the aforementioned alpha-olefin forms a liquid phase to produce a branched alpha-olefin polymer [I], and (b) polymerization or copolymerization is further carried out in the presence of the polymer [I] under a condition that the aforementioned alpha-olefin forms a gaseous phase to produce a branched alpha-olefin polymer [II].

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-14213

⑬ Int.Cl.⁴C 08 F 10/14
2/00
2/34
2/44
4/64

識別記号

MAF
1 0 1
MCG
MCS
1 0 1

庁内整理番号

8319-4J
2102-4J
2102-4J

⑭ 公開 昭和64年(1989)1月18日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全15頁)

⑮ 発明の名称 分枝 α -オレフィンの重合方法

⑯ 特 願 昭62-167892

⑰ 出 願 昭62(1987)7月7日

⑱ 発 明 者 富 成 研 一 山口県岩国市室の木町1丁目2番6号
 ⑱ 発 明 者 永 松 茂 樹 広島県大竹市新町2丁目12番2号
 ⑱ 発 明 者 木 谷 公 明 山口県玖珂郡和木町和木1丁目12番34号
 ⑲ 出 願 人 三井石油化学工業株式 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号
 会社
 ⑳ 代 理 人 弁理士 小田島 平吉 外1名

明 細 書

1 発明の名称

分枝 α -オレフィンの重合方法

2 特許請求の範囲

(1) (A) マグネシウム、チタン、ハロゲン
 及び電子供与体を必須成分とする高立体規
 則性チタン触媒成分、

(B) 有機アルミニウム化合物触媒成分、
 及び

(C) 電子供与体
 から形成される触媒の存在下に、炭素原子数が5
 ないし10の範囲にあってかつ3位以下の位置に
 分枝を有する分枝 α -オレフィンと炭素原子数が2
 ないし20の範囲にある
 直鎖 α -オレフィンを重合又は共重合するに際し
 て、

(イ) 該触媒の存在下に、該分枝オレフィンが
 液相を形成する条件下に該分枝 α -オレフィンを
 重合又は共重合することにより分枝 α -オレフィ
 ン系重合体〔I〕を生成させ、

(ロ) 得られた該重合体の存在下に、該分枝 α -
 オレフィンが気相を形成する条件下に該分枝 α -
 オレフィンを重合又は共重合させることにより分
 枝 α -オレフィン系重合体〔II〕を生成させること
 により、分枝 α -オレフィン系重合体組成物を形
 成させる、

ことを特徴とする分枝 α -オレフィンの重合方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、分枝 α -オレフィン系重合体組成物
 を特定の多段階重合法により高活性でかつ無脱灰
 重合法で製造する方法に関し、とくに溶融流動性
 に優れ、成形性が良好で、溶融張力に優れている
 分枝 α -オレフィン系重合体組成物を高活性でか
 つ無脱灰重合法で製造する方法に関する。

さらに詳しくは、本発明は、炭素原子数が5な
 いし10の範囲にあってかつ3位以上の位置に分
 枝を有する分枝 α -オレフィンに由来する繰返し
 し単位(A)と炭素原子数が2ないし20の範囲に
 ある直鎖 α -オレフィンに由来する繰返し単位

(B)からなる2種または2種以上の分枝 α -オレフィン系重合体を含有する溶融流動性に優れ、成形性が良好で、溶融張力に優れている分枝 α -オレフィン系重合体組成物の多段階の重合工程による製法に関する。

[従来技術]

4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテンなどの分枝 α -オレフィンをTiCl₃などの三ハロゲン化チタンの立体規則重合性のチーグラ-重合触媒の存在下に重合もしくは共重合させて、透明性および耐熱性に優れた分枝 α -オレフィン系重合体を製造しようとする試みは従来から多数提案されている。これらの三ハロゲン化チタン触媒を用いた重合反応で得られる分枝 α -オレフィン系重合体の分子量分布は広く、溶融流動性に優れ、成形性に優れているが、立体規則性および剛性に劣り、重合活性にも劣るという欠点があった。本出願人は、従来三ハロゲン化チタン触媒を用いた分枝 α -オレフィン系重合体の製造方法を検討し、高活性チタン触媒成分、有機アルミニウム

上の位置に分枝を有する α -オレフィン又は該分枝 α -オレフィンと炭素原子数が2ないし20の範囲にある直鎖 α -オレフィンを特定の多段階重合によって重合または共重合させることにより、上記目的が達成できることを見出し、本発明に到達した。

[問題点を解決するための手段]

本発明によれば、

(1) (A) マグネシウム、チタン、ハロゲン及び電子供与体を必須成分とする高立体規則性チタン触媒成分、

(B) 有機アルミニウム化合物触媒成分、及び

(C) 電子供与体

から形成される触媒の存在下に、炭素原子数が5ないし10の範囲にあってかつ3位以上の位置に分枝を有する分枝 α -オレフィンは該分枝 α -オレフィンと炭素原子数が2ないし20の範囲にある直鎖 α -オレフィンを重合又は共重合するに際して、

化合物触媒成分および有機ケイ素化合物触媒成分から形成される触媒の存在下に分枝 α -オレフィンを重合する方法を採用することにより、立体規則性および剛性に優れた α -オレフィン系重合体が見出され、特開昭59-206418号公報に提案した。

[発明が解決しようとする問題点]

本発明は、本出願人が提案した上記特開昭59-206418号公報の改良方法に関し、さらに分子 α -オレフィン系重合体組成物を高活性、高収率でかつ無脱灰重合法で製造する方法、とくに立体規則性および剛性に優れ、溶融流動性、成形性および溶融張力などの物性に優れた分枝 α -オレフィン系重合体組成物を製造することのできる方法について鋭意検討した結果、(A)マグネシウム、チタン、ハロゲンおよび電子供与体を必須成分として含有する高立体規則性チタン触媒成分、(B)有機アルミニウム化合物触媒成分および(C)電子供与体から形成される触媒の存在下に、炭素原子数が5ないし10の範囲にあってかつ3位以

(イ) 該触媒の存在下に、該分枝 α -オレフィンが液相を形成する条件下に該分枝 α -オレフィンを重合又は共重合することにより分枝 α -オレフィン系重合体[I]を生成させ、

(ロ) 得られた該重合体の存在下に、該分枝 α -オレフィンが気相を形成する条件下に該分枝 α -オレフィンを重合又は共重合させることにより分枝 α -オレフィン系重合体[II]を生成させることにより分枝 α -オレフィン系重合体組成物を形成させる、

ことを特徴とする分枝 α -オレフィンの重合方法が提供される。

本発明で用いられる高立体規則性チタン触媒成分(A)は、マグネシウム、チタン、ハロゲン及び電子供与体を必須成分として含有する。このようなチタン触媒成分(A)としては、マグネシウム/チタン(原子比)が好ましくは約2ないし約100、一層好ましくは約4ないし約70、ハロゲン/チタン(原子比)が好ましくは約4ないし約100、一層好ましくは約6ないし約40、電子供与体/

チタン(モル比)が好ましくは約0.2ないし約1.0、一層好ましくは約0.4ないし約6の範囲にあるのが好ましい。又、その比表面積は、好ましくは約3 m²/g以上、一層好ましくは約40 m²/g以上、さらに好ましくは約100 m²/gないし約800 m²/gである。

このようなチタン触媒成分(A)は、室温におけるヘキサン洗浄のような簡単な手段によって実質的にチタン化合物を脱離しないのが普通である。そのX線スペクトルが触媒調製に用いた原料マグネシウム化合物の如何にかかわらず、マグネシウム化合物に関して非晶性を示すか、又はマグネシウムジハライドの通常の市販品のそれに比べ、好ましくは非常に非晶性された状態にある。

チタン触媒成分(A)は、前記必須成分以外に、触媒性能を大きく悪化させない限度において、他の元素、金属、官能基などを含有していてもよい。さらに有機や無機の希釈剤で希釈されていてもよい。他の元素、金属、希釈剤などを含有する場合には、比表面積や非晶性に影響を及ぼすことがあ

0297号、同51-28189号、同51-64586号、同51-92885号、同51-136625号、同52-87489号、同52-100596号、同52-147688号、同52-104593号、同53-2580号、同53-40093号、同53-43094号、同55-135102号、同55-135103号、同56-811号、同56-11903号、同56-18606号、同58-83006号、同58-138705号、同58-138706号、同58-138707号、同58-138708号、同58-138709号、同58-138710号、同58-138715号などに開示された方法に準じて製造することができる。

これらのチタン触媒成分(A)の製造方法の數例について、以下に簡単に述べる。

(1) マグネシウム化合物はあるいはマグネシウム化合物と電子供与体の錯化合物を、電子供与体、粉碎助剤等の存在下又は不存在下に、粉碎し又は粉碎することなく、電子供与体及び/又は有

り、その場合には、そのような他成分を除去したときに前述したような比表面積の値を示しかつ非晶性を示すものであることが好ましい。

該チタン触媒成分(A)としてはまた、平均粒子径が好ましくは約1ないし約200 μ、一層好ましくは約5ないし約100 μであってかつその粒度分布の幾何標準偏差σ_gが好ましくは2.1未満、一層好ましくは1.95以下である。また、その形状は真球状、楕円球状、顆粒状などの整ったものであることが好ましい。

チタン触媒成分(A)を製造するには、マグネシウム化合物(又はマグネシウム金属)、チタン化合物及び電子供与体又は電子供与体形成性化合物(電子供与体を形成する化合物)を、他の反応試剤を用い又は用いずして相互に接触させる方法を採用するのがよい。その調製は、マグネシウム、チタン、ハロゲン及び電子供与体を必須成分とする従来公知の高活性チタン触媒成分の調製法と同様に行うことができる。例えば、特開昭50-108385号、同50-126590号、同51-2

機アルミニウム化合物やハロゲン含有ケイ素化合物のような反応助剤で予備処理し、又は予備処理せずに得た固体と、反応条件下に液相をなすチタン化合物とを反応させる。但し、上記電子供与体を少なくとも一回は使用する。

(2) 還元能を有しないマグネシウム化合物の液状物と、液状チタン化合物を電子供与体の存在下で反応させて固体状のチタン複合体を析出させる。

(3) (2)で得られたものに、チタン化合物を更に反応させる。

(4) (1)や(2)で得られるものに電子供与体及びチタン化合物を更に反応させる。

(5) マグネシウム化合物あるいはマグネシウム化合物と電子供与体の錯化合物を、電子供与体、粉碎助剤等の存在下又は不存在下に、及びチタン化合物の存在下に粉碎し、電子供与体及び/又は有機アルミニウム化合物やハロゲン含有ケイ素化合物のような反応助剤で予備処理し、又は予備処理せずに得た固体を、ハロゲン又はハロゲン化合

物又は芳香族炭化水素で処理する。但し、上記電子供与体を少なくとも一回は使用する。

これらの(1)ないし(5)のチタン触媒成分(A)の調製方法においては、マグネシウム化合物およびチタン化合物の少なくともいずれか一方がハロゲン原子を含有している場合には、ハロゲン含有チタン化合物またはハロゲン化有機アルミニウム化合物などのハロゲン化剤を使用する必要は必ずしもないが、マグネシウム化合物およびチタン化合物のいずれもがハロゲン原子を含んでいない場合には上記ハロゲン化剤が使用される。

これらの調製法の中では、触媒調製において液状のハロゲン化チタンを使用したものあるいはチタン化合物使用後、あるいは使用の際にハロゲン化炭化水素を使用したものが好ましい。

上記調製において用いられる電子供与体は、ジエステル又はジエステル形成性化合物、アルコール、フェノール、アルデヒド、ケトン、エーテル、カルボン酸、カルボン酸無水物、炭酸エステル、モノエステル、アミンなどの電子供与体を例示す

マロン酸；メチルマロン酸、エチルマロン酸、イソプロピルマロン酸、アリル(allyl)マロン酸、フェニルマロン酸、などの置換マロン酸；コハク酸；メチルコハク酸、ジメチルコハク酸、エチルコハク酸、メチルエチルコハク酸、イタコン酸などの置換コハク酸；マレイン酸；シトラコン酸、ジメチルマレイン酸などの置換マレイン酸；シクロペンタン-1,1-ジカルボン酸、シクロペンタン-1,2-ジカルボン酸、シクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸、シクロヘキサン-1,6-ジカルボン酸、シクロヘキサン-3,4-ジカルボン酸、シクロヘキサン-4,5-ジカルボン酸、ナジツク酸、メチルナジツク酸、1-アリルシクロヘキサン-3,4-ジカルボン酸などの脂環族ジカルボン酸；フタル酸、ナフタリン-1,2-ジカルボン酸、ナフタリン-2,3-ジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸；フラン-3,4-ジカルボン酸、4,5-ジヒドロフラン-2,3-ジカルボン酸、ベンゾピラン-3,4-ジカルボン酸、ピロール-2,3-ジカルボン酸、ビリジン-2,3-ジカルボン酸、チオフエン-3,

ることができる。

本発明で使用する高立体規則性チタン触媒成分(A)中の必須成分である電子供与体のうちでジエステルとしては、1個の炭素原子に2個のカルボキシル基が結合しているジカルボン酸のエステルもしくは相隣る2個の炭素原子にそれぞれカルボキシル基が結合しているジカルボン酸のエステルであることが好ましい。このようなジカルボン酸のエステルにおけるジカルボン酸の例としては、マロン酸、置換マロン酸、コハク酸、置換コハク酸、マレイン酸、置換マレイン酸、フマル酸、置換フマル酸、脂環を形成する1個の炭素原子に2個のカルボキシル基が結合した脂環ジカルボン酸、脂環を形成する相隣る2個の炭素原子にそれぞれカルボキシル基が結合した脂環ジカルボン酸、オルソ位にカルボキシル基を有する芳香族ジカルボン酸、複素環を形成する相隣る2個の炭素原子にカルボキシル基を有する複素環ジカルボン酸などのジカルボン酸のエステルを挙げることができる。

上記ジカルボン酸のより具体的な例としては、

4-ジカルボン酸、インドール-2,3-ジカルボン酸、インドール-2,3-ジカルボン酸などの複素環ジカルボン酸；の如きジカルボン酸を例示することができる。

上記ジカルボン酸のエステルのアルコール成分のうち少なくとも一方が炭素数2以上、とくには炭素数3以上のものが好ましく、とりわけ両アルコール成分ともに炭素数2以上、とくには炭素数3以上のものが好ましい。例えば上記ジカルボン酸のジエチルエステル、ジイソプロピルエステル、ジn-プロピルエステル、ジn-ブチルエステル、ジイソブチルエステル、ジ-tert-ブチルエステル、ジイソアミルエステル、ジn-ヘキシルエステル、ジ-2-エチルヘキシルエステル、ジn-オクタールエステル、ジイソデシルエステル、エチルn-ブチルエステルなどを例示することができる。

チタン触媒成分の調製に用いることのできるジエステル以外の電子供与体としては、アルコール、フェノール類、ケトン、アルデヒド、カルボン酸、有機酸又は無機酸のエステル、エーテル、酸アミ

ド、酸無水物のアルコキシシランの如き含酸素電子供与体、アンモニア、アミン、ニトリル、イソシアネートの如き含窒素電子供与体などを用いることができる。

より具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール、ペンタノール、ヘキサノール、オクタノール、ドデカノール、オクタデシルアルコール、ベンジルアルコール、フェニルエチルアルコール、クミルアルコール、イソプロピルベンジルアルコールなどの炭素数1ないし18のアルコール類；フェノール、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、プロピルフェノール、ノニルフェノール、クミルフェノール、ナフトールなどの低級アルキル基を有してよい炭素数6ないし20のフェノール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン、ベンゾフェノンなどの炭素数3ないし15のケトン類；アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、オクチルアルデヒド、ベンズアルデヒド、トルアルデヒド、ナフトアルデヒドなどの炭素数2ない

アニソール、ジフェニルエーテルなどの炭素数2ないし20のエーテル類；酢酸アミド、安息香酸アミド、トルイル酸アミドなどの酸アミド類；メチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリブチルアミン、ピペリジン、トリベンジルアミン、アニリン、ピリジン、ピコリン、テトラメチルメチレンジアミン、テトラメチルエチレンジアミンなどのアミン類；アセトニトリル、ベンゾニトリル、トルニトリルなどのニトリル類；亜リン酸トリメチル、亜リン酸トリエチルなどのP-O-O結合を有する有機リン化合物；ケイ酸エチル、ジフェニルジメトキシシランなどのアルコキシシラン類；などを挙げるることができる。これら電子供与体は、2種以上用いることができる。

チタン触媒成分(A)に含有されることが望ましい電子供与体は、有機酸又は無機酸のエステル、アルコキシ(アリーロキシ)シラン化合物、エーテル、ケトン、第三アミン、酸ハライド、酸無水物のような活性水素を有しないものであり、とくに有機酸エステルやアルコキシ(アリーロキシ)シラ

ン15のアルデヒド類；ギ酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ビニル、酢酸プロピル、酢酸オクチル、酢酸シクロヘキシル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、吉草酸エチル、クロル酢酸メチル、ジクロル酢酸エチル、メタクリル酸メチル、クロトン酸エチル、シクロヘキサカルボン酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸オクチル、安息香酸シクロヘキシル、安息香酸フェニル、安息香酸ベンジル、トルイル酸メチル、トルイル酸エチル、トルイル酸アミル、エチル安息香酸エチル、アニス酸メチル、アニス酸エチル、エトキシ安息香酸エチル、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、クマリン、フタリド、炭酸エチレンなどの炭素数2ないし30の有機酸エステル類；アセチルクロリド、ベンゾイルクロリド、トルイル酸クロリド、アニス酸クロリドなどの炭素数2ないし15の酸ハライド類；メチルエーテル、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、ブチルエーテル、イソアミルエーテル、テトラヒドロフラン、

ン化合物が好ましく、中でも芳香族モノカルボン酸と炭素数1ないし8のアルコールとのエステル、マロン酸、置換マロン酸、置換コハク酸、マレイン酸、置換マレイン酸、1,2-シクロヘキサジカルボン酸、フタル酸などのジカルボン酸と炭素数2以上のアルコールとのエステルなどが特に好ましい。勿論これらの電子供与体は、必ずしもチタン触媒調製時に原料として用いる必要はなく、他のこれらの電子供与体に変換しうる化合物として使用し、触媒調製過程でこれら電子供与体に変換させてよい。

前記例示の如き諸方法で得られるチタン触媒成分は、反応終了後、液状の不活性炭化水素で十分に洗浄することによって精製できる。この目的に使用される不活性液体炭化水素としては、*n*-ペンタン、イソペンタン、*n*-ヘキサン、イソヘキサン、*n*-ヘプタン、*n*-オクタン、イソオクタン、*n*-デカン、*n*-ドデカン、灯油、流動パラフィンのような脂肪族炭化水素；シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサ

ンのような脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン、サイメンのような芳香族炭化水素；クロルベンゼン、ジクロロエタンのようなハロゲン炭化水素あるいはこれらの混合物などを例示できる。

前記(A)高立体規則性チタン触媒成分の調製に用いられるマグネシウム化合物は還元能を有する又は有しないマグネシウム化合物である。前者の例としてマグネシウム・炭素結合やマグネシウム・水素結合を有するマグネシウム化合物、例えばジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジプロピルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ジアミルマグネシウム、ジヘキシルマグネシウム、ジデシルマグネシウム、エチル塩化マグネシウム、プロピル塩化マグネシウム、ブチル塩化マグネシウム、ヘキシル塩化マグネシウム、アミル塩化マグネシウム、ブチルエトキシマグネシウム、エチルブチルマグネシウム、ブチルマグネシウムハライドなどあげられる。これらマグネシウム化合物は、例えば有機アルミニウム等との錯化

有しないマグネシウム化合物は、上述した還元能を有するマグネシウム化合物から誘導したものであるいは、触媒成分の調製時に誘導したものであってもよい。また、該マグネシウム化合物は他の金属との錯化合物、複化合物あるいは他の金属化合物との混合物であってもよい。さらにこれらの化合物の2種以上の混合物であってもよい。これらの中でも好ましいマグネシウム化合物は還元能を有しない化合物であり、特に好ましくはハロゲン含有マグネシウム化合物、とりわけ塩化マグネシウム、アルコキシ塩化マグネシウム、アリーロキシ塩化マグネシウムである。

本発明において、チタン触媒成分(A)の調製に用いられるチタン化合物としては種々あるが、例えば $Ti(OR)_gX$ 、 $g(R$ は炭化水素基、 X はハロゲン、 $0 \leq g \leq 4$)で示される4価のチタン化合物が好適である。より具体的には、 $TiCl_4$ 、 $TiBr_4$ 、 TiI_4 などのテトラハロゲン化チタン； $Ti(OC_2H_5)_3Cl$ 、 $Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$ 、 $Ti(On-C_4H_9)_2Cl_2$ 、 $Ti(OC_2H_5)_3Br$ 、

化合物の形で用いる事もでき、又、複状状態であっても固体状態であってもよい。一方、還元能を有しないマグネシウム化合物としては、塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、沃化マグネシウム、弗化マグネシウムのようなハロゲン化マグネシウム；メトキシ塩化マグネシウム、エトキシ塩化マグネシウム、イソプロポキシ塩化マグネシウム、ブトキシ塩化マグネシウム、オクトキシ塩化マグネシウムのようなアルコキシマグネシウムハライド；フェノキシ塩化マグネシウム、メチルフェノキシ塩化マグネシウムのようなアリーロキシマグネシウムハライド；エトキシマグネシウム、イソプロポキシマグネシウム、ブトキシマグネシウム、 n -オクトキシマグネシウム、2-エチルヘキソキシマグネシウムのようなアルコキシマグネシウム；フェノキシマグネシウム、ジメチルフェノキシマグネシウムのようなアリーロキシマグネシウム；ラウリン酸マグネシウム、ステアリン酸マグネシウムのようなマグネシウムのカルボン酸塩などを例示することができる。また、これら還元能を

$Ti(OisoC_4H_9)_3Br_2$ などのトリハロゲン化アルコキシチタン； $Ti(OC_2H_5)_3Cl_2$ 、 $Ti(OC_2H_5)_2Cl_3$ 、 $Ti(On-C_4H_9)_2Cl_3$ 、 $Ti(OC_2H_5)_3Br_2$ などのジハロゲン化ジアルコキシチタン； $Ti(OC_2H_5)_3Cl$ 、 $Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$ 、 $Ti(On-C_4H_9)_2Cl_2$ 、 $Ti(OC_2H_5)_3Br$ などのモノハロゲン化トリアルコキシチタン； $Ti(OC_2H_5)_4$ 、 $Ti(OC_2H_5)_3$ 、 $Ti(On-C_4H_9)_3$ などのテトラアルコキシチタンなどを例示することができる。これらの中で好ましいものはハロゲン含有チタン化合物、とくにはテトラハロゲン化チタンであり、とくに好ましいのは四塩化チタンである。これらチタン化合物は単味で用いてよいし、混合物の形で用いてもよい。あるいは炭化水素やハロゲン炭化水素などに希釈して用いてもよい。

チタン触媒成分(A)の調製において、チタン化合物、マグネシウム化合物及び担持すべき電子供与体、さらに必要に応じて使用されることのある他の電子供与体、例えばアルコール、フェノール、モノカルボン酸エステルなど、ケイ素化合物、ア

ルミニウム化合物などの使用量は、調製方法によって異なり一概に規定できないが、例えばマグネシウム化合物1モル当り、担持すべき電子供与体約0.1ないし約10モル、チタン化合物約0.05ないし約1000モル程度の割合とすることができ。

本発明においては、以上のようにして得られる高立体規則性チタン触媒成分(A)と、有機アルミニウム化合物触媒成分(B)及び電子供与体(C)の組合せ触媒を用いる。

上記(B)成分としては、(i)少なくとも分子内に1個のAl-炭素結合を有する有機アルミニウム化合物、例えば一般式



(ここでR¹およびR²は炭素原子、通常1ないし15個、好ましくは1ないし4個を含む炭化水素基で互いに同一でも異なってもよい。Xはハロゲン、nは0<n≤3、0≤n<3、pは0≤p<3、qは0≤q<3の数であって、しかもn+n+p+q=3である)で表わされる有機アルミニウム化

+q=3である)で表わされるものなどを例示できる。

(i)に属するアルミニウム化合物の例としては、以下の如き化合物を例示できる。トリエチルアルミニウム、トリブチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム；トリイソブレンアルミニウムのようなトルアルケニルアルミニウム；ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシドなどの如きジアルキルアルミニウムアルコキシド；エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシドなどの如きアルキルアルミニウムセスキアルコキシドのほかに、 $R^1 \cdot nAl(OR^2)_n$ などで表わされる平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミドのようなジアルキルアルミニウムハライド；エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミドのようなアルキ

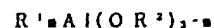
合物、

(ii)一般式



(ここでM¹はLi、Na、Kであり、R¹は前記と同じ)で表わされる第I族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物などを挙げることができる。

前記(i)に属する有機アルミニウム化合物としては、次のものを例示できる。一般式



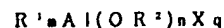
(ここでR¹およびR²は前記と同じ、nは好ましくは1.5≤n≤3の数である。)、一般式



(ここでR¹は前記と同じ、Xはハロゲン、nは好ましくは0<n<3である。)、一般式



(ここでR¹は前記と同じ、nは好ましくは2≤n<である。)、一般式

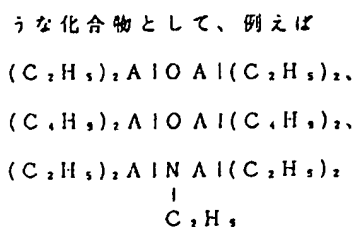


(ここでR¹およびR²は前記と同じ、Xはハロゲン、0<n≤3、0≤n<3、0≤q<3で、n+n

ルアルミニウムセスキハライド；エチルアルミニウムジクロリド、プロピルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジブロミドなどのようなアルキルアルミニウムジハライドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリドなどの如きジアルキルアルミニウムヒドリド；エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリドなどの如きアルキルアルミニウムジヒドリドなど、その他の部分的に水素化されたアルキルアルミニウム；エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシブロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウム。

前記(ii)に属する化合物としては、 $LiAl(C_2H_5)_4$ 、 $LiAl(C_4H_9)_4$ などを例示できる。

また(i)に類似する化合物として酸素原子や窒素原子を介して2以上のアルミニウムが結合した有機アルミニウム化合物であってもよい。このよ



などを例示できる。

これらの中では、とくにトリアルキルアルミニウムや上記した2以上のアルミニウムが結合したアルキルアルミニウムの使用が好ましい。

本発明において、触媒成分と使用される電子供与体(C)としては、アミン類、アミド類、エーテル類、ケトン類、ニトリル類、ホスフィン類、スチピン類、アルシン類、ホスホルアミド類、エステル類、チオエーテル類、チオエステル類、酸無水物類、酸ハライド類、アルデヒド類、アルコレート類、アルコキシ(アリーロキシ)シラン類、有機酸類および周期律表の第I族ないし第IV族に属する金属のアミド類および塩類などである。塩類は、有機酸と触媒成分(B)として用いられる有機金属化合物との反応によってその場で形成させる

ン、ジメチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、メチルフエニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、クロルトリエトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、ケイ酸エチル、ケイ酸ブチル、トリメチルフエノキシシラン、メチルトリアリロキシ(allyloxy)シラン、ビニルトリス(β -メトキシエトキシシラン)、ビニルトリアセトキシシラン、ジメチルテトラエトキシジシロキサンなどであり、とりわけトリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリメチル-n-プロポキシシラン、トリエチルメトキシシラン、トリ-n-プロピルメトキシシラン、トリ-iso-プロ

こともできる。これらの具体例としては、例えばチタン触媒成分(A)に含有される電子供与体として先に例示したものから選ぶことができる。良好な結果は、有機酸エステル、アルコキシ(アリーロキシ)シラン化合物、エーテル、ケトン、酸無水物、アミンなどを用いた場合に得られる。とくにチタン触媒成分(A)中の電子供与体がモノカルボン酸エステルである場合には、成分(C)としての電子供与体は、芳香族カルボン酸のアルキルエステルであることが望ましい。

またチタン触媒成分(A)中の電子供与体が、先に好ましいものとして例示したジカルボン酸と炭素数2以上のアルコールとのエステルである場合には、一般式 $R_nSi(OR')_{4-n}$ (式中、R、R'は炭化水素基、 $0 \leq n < 4$) で表わされるアルコキシ(アリーロキシ)シラン化合物や立体障害の大きいアミンを成分(C)として用いることが好ましい。上記アルコキシ(アリーロキシ)シラン化合物の具体例としては、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラ

ビルメトキシシラン、トリフェニルメトキシシランなどが好ましい。

また前記立体障害の大きいアミンとしては、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、2,2,5,5-テトラメチルピロリジン、あるいはこれらの誘導体、テトラメチルメチレンジアミンなどがとくに好適である。

本発明においては、前記の触媒を用いて、炭素原子数が5ないし10の範囲にあってかつ3位以上の位置に分枝を有する分枝 α -オレフィンまたは該分枝 α -オレフィンと炭素原子数が2ないし20の範囲にある直鎖 α -オレフィンを特定の多段階の重合工程によって重合または共重合させる。

本発明においては多段階の重合工程による重合または共重合を行なう前に予備重合を行ってもよい。

本発明においては、上記(A)、(B)及び(C)から形成される触媒の存在下に、前記分枝 α -オレフィンの重合または前記分枝 α -オレフィンと前記直鎖 α -オレフィンとの共重合を行うものであ

るが、それに先立って、前記(A)成分、前記(B)成分の少なくとも一部及び前記(C)成分の少なくとも一部から形成される触媒を用いて、炭化水素媒体中で、分枝 α -オレフィン類を(A)成分中のチタン1ミリモル当り約1ないし約1000gの割合で予備重合させることによって形成される分枝 α -オレフィン予備重合触媒の存在下に重合または共重合を行うのが好ましい。この予備重合処理を行うことにより、後で行うスラリー重合において高密度の大きい粉末重合体を得ることができるので、スラリー性状も良好であり、かつ高濃度運転ができる利点がある。さらに単位触媒当りの重合体収量も大きくかつ立体規則性重合体も高率で製造することができる利点もある。

予備重合に用いられる分枝 α -オレフィンは炭素原子数が5ないし10の範囲にあって3位以上の位置に分枝を有する α -オレフィンであり、後記本重合において使用される分枝 α -オレフィンを同様に例示することができる。予備重合は比較的温和な条件下でかつ予備重合体が重合媒体に溶

通常前記分枝 α -オレフィンは、所定量使用するのみで充分である。尚、予備重合における前記分枝 α -オレフィンの濃度は炭化水素媒体1 ℓ 当り約1モル以下、とくには約0.5モル以下であることが好ましい。

予備重合は、生成する予備重合体が炭化水素媒体に溶解しない温度で行うのが望ましく、炭化水素媒体の種類によっても異なるが、例えば、約-20ないし約+70℃、好ましくは約0ないし約50℃の範囲を例示できる。

本発明においては、予備重合処理した触媒を用いて前記分枝 α -オレフィンの重合もしくは前記分枝 α -オレフィンと直鎖 α -オレフィンとの共重合は多段階重合法で実施される。この際に、新たに前記(B)成分及び/又は(C)成分を追加使用してもよい。好ましくは、(B)成分をチタン1モル当り約1ないし約1000モル、とくには約10ないし約1000モル、(C)成分を(B)成分1モル当り約0.005ないし約2モル、とくには約0.01ないし約1モル追加使用するのがよい。

解しない条件下で行うのが好ましい。このために重合媒体として不活性炭化水素、例えば、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサンなどの脂環族炭化水素を用いるのが好ましい。

予備重合においては、例えば、炭化水素媒体1 ℓ 当り、チタン触媒成分(A)をチタン原子に換算して約0.5ないし約100ミリモル、とくには約1ないし約10ミリモル、有機アルミニウム化合物触媒成分(B)をAl/Ti(原子比)が約1ないし約100、とくには約2ないし約80となるように、また、電子供与体(C)を(B)成分1モル当り約0.01ないし約2モル、とくには約0.01ないし約1モルとなるような範囲でそれぞれ用いるのが好ましい。

予備重合される前記分枝 α -オレフィンの重合量は、(A)成分中のチタン1ミリモル当り約1ないし約1000g、好ましくは約3ないし約500gの範囲である。上記量の重合を行うためには、

本発明においては、 α -オレフィンを上記の如く予備重合した触媒を用いて原料オレフィンを本発明の特定の多段階重合をせしめることができる。

予備重合した触媒は本発明の多段階の重合工程においてより大きな重合活性を示し、得られる分枝 α -オレフィン系重合体組成物の立体規則性が向上する。

本発明の少なくとも1つの段階の重合工程において、前記触媒を用いて不活性溶媒中でまたは溶媒の不存在で、該分枝 α -オレフィンが液相を形成する条件下に、炭素原子数が5ないし10の範囲にあってかつ3位以上の位置に分枝を有する分枝 α -オレフィンまたは該分枝 α -オレフィンと炭素原子数が2ないし20の範囲にある直鎖 α -オレフィンを重合または共重合させて分枝 α -オレフィン系重合体[I]を生成させる。該液相重合工程(I)は1段からなっているてもよいし、多段階から成っているてもよい。該液相重合工程(I)においては、135℃のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]_H$ が5ないし30dl/g、好ましくは6ない

し30dl/g、より好ましくは8ないし30dl/gの範囲にある分枝 α -オレフィン系重合体[I]を生成させる。

上記重合工程(イ)において生成する該分枝 α -オレフィン系重合体[I]中の該分枝 α -オレフィンに由来する繰返し単位(A)が80ないし100モル%および該直鎖 α -オレフィンに由来する繰返し単位(B)が0ないし20モル%となるような割合で重合または共重合させる。

そのような割合は、使用する α -オレフィンの種類、触媒、反応条件等に依存するが、簡単な実験により容易に決めることができる。

該液相重合工程(イ)において生成する分枝 α -オレフィン系重合体[I]及び後記気相重合工程(ロ)において生成する分枝 α -オレフィン系重合体[II]の重合比(該重合体[I]/該重合体[II])が1/99ないし80/40、好ましくは2/98ないし50/50、より好ましくは5/95ないし50/50の範囲となるように実験的に定められる。

該液相重合工程(イ)における重合器内の重合生

成量約5000g以上、とくには約10000g以上となるような重合時間を設定するのがよい。

該液相重合工程において、該分枝 α -オレフィン又は該分枝 α -オレフィンと該直鎖 α -オレフィンとの重合もしくは共重合は不活性媒体の不存在下又は存在下にも実施されるが、とくに媒体量の分枝 α -オレフィンの存在下に実施することが好ましい。不活性媒体としては後記に具体的に例示したものが使用できる。

本発明の方法において、上記液相重合工程(イ)で生成した該分枝 α -オレフィン系重合体[I]の存在下に、該分子 α -オレフィンが気相を形成する条件下に、前記触媒を用いて水素の存在下において不活性溶媒中でまたは溶媒の不存在下で炭素原子数が5ないし10の範囲にあってかつ3位以上の位置に分枝を有する分枝 α -オレフィンまたは該分枝 α -オレフィンと炭素原子数が2ないし20の範囲にある直鎖 α -オレフィンを重合または共重合させて分枝 α -オレフィン系重合体[II]を生成させる。該気相重合工程(ロ)は1段であっ

成液中の各触媒成分の濃度は、重合容積1ℓ当たり、前記処理した触媒をチタン原子に換算して約0.001ないし約0.1ミリモル、好ましくは約0.001ないし約0.05ミリモルとし、重合系のAl/Ti(原子比)が約1ないし約1000、好ましくは約2ないし約1000となるように調整するのが好ましい。そのために必要に応じ、有機アルミニウム化合物触媒成分(B)を追加使用することができる。重合系には、他に分子量、分子量分布等を調節する目的で水素、電子供与体、ハロゲン化炭化水素などを共存させてもよい。

該液相重合工程(イ)ではスラリー重合又は溶液重合が実施され、とくにスラリー重合であることが好ましい。ここで、重合温度はスラリー重合、溶液重合が可能な温度範囲で、かつ約0℃以上、より好ましくは約30ないし約200℃の範囲が好ましい。また、重合圧力は、例えば大気圧ないし約200kg/cm²、とくには大気圧ないし約100kg/cm²の範囲が推奨できる。そして重合体の生成量が、チタン触媒成分中のチタン1ミリモ

てもよいし、多段階であってもよい。該気相重合工程(ロ)においては、135℃のデカリン中で測定した極限粘度[η]_Lが1ないし10dl/g、好ましくは1ないし8dl/g、より好ましくは1ないし6dl/gの範囲にある分枝 α -オレフィン系重合体[II]を生成させる。

該気相重合工程(ロ)において生成する該分枝 α -オレフィン系重合体[II]中の該分枝 α -オレフィンに由来する繰返し単位(A)が80ないし100モル%および該直鎖 α -オレフィンに由来する繰返し単位(B)が0ないし20モル%となるような割合で重合または共重合させる。

そのような割合は、使用する α -オレフィンの種類、触媒、反応条件等に依存するが、簡単な実験により容易に決めることができる。

該気相重合工程(ロ)における重合器内の重合生成液中の各触媒成分の濃度は、重合容積1ℓ当たり、前記処理した触媒をチタン原子に換算して約0.001ないし約0.1ミリモル、好ましくは約0.001ないし約0.05ミリモルとし、重合系の

Al/Ti (原子比)が約1ないし約1000、好ましくは約2ないし約1000となるように調製するのが好ましい。そのために必要に応じ、有機アルミニウム化合物触媒成分(B)を追加使用することができる。重合系には、他に分子量、分子量分布等を調節する目的で水素、電子供与体、ハロゲン化炭化水素などを共存させてもよい。

該気相重合工程(ロ)の温度は気相重合が可能な温度範囲で、かつ約0℃以上、より好ましくは約30ないし約200℃の範囲が好ましい。また、重合圧力は、例えば大気圧ないし約200 kg/cm²、とくには大気圧ないし約100 kg/cm²の範囲が推奨できる。そして重合体の生成量が、チタン触媒成分中のチタン1ミリモル当り約5000g以上、とくには約10000g以上となるような重合時間を設定するのがよい。

本発明で使用することができる炭素原子数が5ないし10の範囲にあってかつ3位以上の位置に分枝を有する分枝 α -オレフィンとして、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、3-メ

チル-1-ブテン、3,3-ジメチル-1-ブテン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、3-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、3-エチル-ペンテン、ビニルシクロヘキサンを挙げることができる。4-メチル-1-ペンテンが好ましい。

本発明で使用することができる炭素原子数が2ないし20の範囲にある直鎖 α -オレフィンとして、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセンなどを例示することができる。とくに、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセンなどの炭素原子数が6ないし14の直鎖 α -オレフィンが好ましい。

上記分枝 α -オレフィン系重合体[I]および[II]を生成させる重合工程において使用することのできる不活性媒体としては、例えばプロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水

素；ジクロルエタン、メチレンクロリド、クロルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素；あるいはこれらの混合物などを挙げることができる。これらのうちとくに脂肪族炭化水素の使用が望ましい。

本発明の方法で得られる分枝 α -オレフィン系重合体組成物は、2種の分枝 α -オレフィン系重合体[I]および[II]を含有する。

本発明の方法で得られる分枝 α -オレフィン系重合体組成物に含有される分枝 α -オレフィン系重合体[I]は、炭素原子数が5ないし10の範囲にあってかつ3位以上の位置に分枝を有する分枝 α -オレフィンに由来する繰り返し単位(A)が80ないし100モル%、好ましくは90ないし100モル%、より好ましくは95ないし100モル%および炭素原子数が2ないし20の範囲にある直鎖 α -オレフィンに由来する繰り返し単位(B)が0ないし20モル%、好ましくは0ないし10モル%、より好ましくは0ないし5モル%の範囲から実質的になり、135℃のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]_H$ が5ないし30 dl/g、好ま

しくは6ないし30 dl/g、より好ましくは8ないし30 dl/gの範囲にある分枝 α -オレフィン系重合体である。

該分枝 α -オレフィン系重合体組成物に含有される分枝 α -オレフィン系重合体[II]は、炭素原子数が5ないし10の範囲にあってかつ3位以上の位置に分枝を有する分枝 α -オレフィンに由来する繰り返し単位(A)が80ないし100モル%、好ましくは90ないし100モル%、より好ましくは95ないし100モル%および炭素原子数が2ないし20の範囲にある直鎖 α -オレフィンに由来する繰り返し単位(B)が0ないし20モル%、好ましくは0ないし10モル%、より好ましくは0ないし5モル%の範囲から実質的になり、135℃のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]_L$ が1ないし10 dl/g、好ましくは1ないし8 dl/g、より好ましくは1ないし6 dl/gの範囲にありかつ $[\eta]_H/[\eta]_L$ 比が2ないし30、好ましくは2ないし20、より好ましくは2ないし10の範囲にある分枝 α -オレフィン系重合体である。上記

極限粘度 $[\eta]_H$ および $[\eta]_L$ はそれぞれ本発明の方法で得られる分枝 α -オレフィン系重合体組成物に含有される分枝 α -オレフィン系重合体[I]および[II]の分子量を示す尺度であり、その比 $[\eta]_H/[\eta]_L$ は分子量分布を示す尺度であって、これらの特性値は他の特性値と一緒に、前述の優れた性質を本発明の分枝 α -オレフィン系重合体組成物に与えるのに役立っている。

上記分枝 α -オレフィン系重合体組成物において上記分枝 α -オレフィン系重合体[I]および[II]の重量比は1/99ないし60/40、好ましくは2/98ないし50/50、より好ましくは5/90ないし50/50の範囲にある。この特性値は本発明の方法で得られる分枝 α -オレフィン系重合体組成物の分子量分布を示す尺度であり、他の特性値と一緒に、前述の優れた性質を、上記分枝 α -オレフィン系重合体組成物に与えるのに役立っている。

上記分枝 α -オレフィン系重合体組成物の135℃のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は1な

$[MFR_{260}^{1kg}]$ は本発明の方法で得られる分枝 α -オレフィン系重合体組成物の分子量分布を示す尺度であり、他の特性値と一緒に、前述の優れた性質を上記分枝 α -オレフィン系重合体組成物に与えるのに役立っている。

本発明の方法で得られる分枝 α -オレフィン系重合体組成物のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で求めた分子量分布(\bar{M}_w/\bar{M}_n)は、3~20、好ましくは3.5~15、特に好ましくは4~10の範囲にある。

本発明の方法で得られる分枝 α -オレフィン系重合体組成物におけるこの特性値は、他の特性値と一緒に、前述の優れた性質を共重合体に与えている。尚、 \bar{M}_w/\bar{M}_n 値の測定は、武内者、丸善発行の「ゲルパーミエーションクロマトグラフィー」に準じて次のように行った。

- (1) 分子量既知の標準ポリスチレン(東洋ソーグ(製)単分散ポリスチレン)を使用して、分子量MとそのGPC(Gel Permeation Chromatograph)カウントを測定し、分

いし20dl/g、好ましくは1ないし15dl/g、より好ましくは1ないし10dl/gの範囲にある。この特性値は本発明の方法で得られる分枝 α -オレフィン系重合体組成物の分子量を示す尺度であり、他の特性値と一緒に、前述の優れた性質を上記分枝 α -オレフィン系重合体組成物に与えるのに役立っている。

本発明の方法で得られる分枝 α -オレフィン系重合体組成物を通常260~340℃の温度および1ないし5分の滞留時間の条件で押出造粒することによって $[MFR_{260}^{5kg}]$ が20~40g/10minになるように調整した重合体組成物の260℃で5kgの荷重で測定したノルトフローレート $[MFR_{260}^{5kg}]$ に対する260℃1kgの荷重で測定したノルトフローレート $[MFR_{260}^{1kg}]$ の比 $[MFR_{260}^{5kg}]/[MFR_{260}^{1kg}]$ は10ないし30、好ましくは12ないし30、より好ましくは12ないし25の範囲にある。

上記ノルトフローレートの比 $[MFR_{260}^{5kg}]/$

子量MとEV(Elution Volume)の相関図校正曲線を作成した。この時の濃度は0.02wt%とした。

- (2) GPC測定により試料のGPCクロマトグラフをとり、前記(1)によりポリスチレン換算の数平均分子量 \bar{M}_n 、重量平均分子量 \bar{M}_w を算出し \bar{M}_w/\bar{M}_n 値を求めた。その際のサンプル調製条件およびGPC測定条件は以下の通りである。

[サンプル調製]

- (イ) 試料を0.1wt%になるようにo-ジクロロベンゼン溶液とともに三角フラスコに分取した。
- (ロ) 試料の入っている三角フラスコに老化防止剤2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールをポリマー溶液に対して0.05wt%添加した。
- (ハ) 三角フラスコを140℃に加熱し、約30分間攪拌し、溶解させた。
- (ニ) その溶液をGPCにかけた。

〔GPC測定条件〕

次の条件で実施した。

- (イ) 装置 Waters社製(150C-ALL C/GPC)
 (ロ) カラム 東洋ソーグ製(GMHタイプ)
 (ハ) サンプル量 400 μ l
 (ニ) 温度 140℃
 (ホ) 流速 1ml/min

本発明の方法で得られる分枝 α -オレフィン系重合体組成物のX線回折法によって測定した結晶化度は、0.5ないし60%、好ましくは0.5ないし50%の範囲にある。この特性値は、本発明の方法で得られる分枝 α -オレフィン系重合体組成物が剛性および引張り特性に優れることを示す尺度であり、他の特性値と一緒に前述の優れた性質を分枝 α -オレフィン系重合体組成物に与えるのに役立っている。結晶化度は1.5mmのプレスシートのX線回折測定により述べた。

本発明の方法で得られる分枝 α -オレフィン系重合体組成物の10℃におけるn-デカン可溶分量

に溶解させる。この様にして得られた均一溶液を室温に冷却した後、-20℃に保持された四塩化チタン200l(1800mol)中に1時間に亘って全量滴下投入する。投入終了後、この混合液の温度を4時間かけて110℃に昇温し、110℃に達したところでジイソブチルフタレート2.68l(12.5mol)を添加しこれより2時間同温度にて攪拌下保持する。2時間の反応終了後伊過にて固体部を採取し、この固体部を200lのTiCl₄にて再懸濁させた後、再び110℃で2時間、加熱反応を行う。反応終了後、再び熱伊過にて固体部を採取し、110℃デカン及びヘキサンにて、洗液中に遊離のチタン化合物が検出されなくなる迄充分洗浄する。以上の製造方法にて合成されたチタン触媒成分(a)はヘキサンスラリーとして保存するが、このうち一部を触媒組成を調べる目的で乾燥する。この様にして得られたチタン触媒成分(a)の組成はチタン3.1重量%、塩素56.0重量%、マグネシウム17.0重量%およびジイソブチルフタレート20.9重量%であった。

は0.1ないし20重量%の範囲、好ましくは0.5ないし10重量%の範囲にある。なお、本発明の方法で得られる分枝 α -オレフィン系重合体組成物の10℃におけるn-デカン可溶分量は次の方法に従って測定した。すなわち、1gの重合体を100mlのn-デカンに溶解した後10℃に冷却し、10℃で1時間放置し、高結晶性成分を析出させた。伊過により可溶部を採取し、溶媒を除去して秤量し、n-デカン可溶分量(wt%)を求めた。

〔実施例〕

次に、本発明の方法を実施例によって具体的に説明する。

実施例1~3

＜チタン触媒成分(a)の調製＞

無水塩化マグネシウム4.76kg(50mol)、デカン25lおよび2-エチルヘキシルアルコール23.4l(150mol)を130℃で2時間加熱し均一溶液とした後、この溶液中に無水フタル酸1.11kg(7.5mol)を添加し、130℃にて更に1時間攪拌混合を行い、無水フタル酸を該均一溶液

＜予備重合＞

50lの攪拌機付反応器に25lのn-デカン、250mmolのトリエチルアルミニウム、50mmolのトリノチルノトキシシラン、チタン原子に換算して250mmolのチタン触媒成分(a)を入れた。温度を20℃に保ちながら、7.5kgの4-メチル-1-ペンテンを1時間で加え、更に20℃で2時間反応させた。さらに、500gの3-メチル-1-ペンテンを一度に加え、20℃で2時間反応させた。反応物をガラスフィルターで伊過し、25lのn-ヘキサンに再懸濁した。予備重合量はチタン1mmol当り300gであった。

＜重 合＞

用いた重合装置を第1図に示す。重合器1は、直径230mm、容積20lであり、重合器2は、直径34cm、反応部容積35lの流動層重合反応器である。

重合器1にヘキサンスラリーとした前記予備重合触媒をチタン原子に換算して表1に示す割合で連続的に供給し、また、トリエチルアルミニウム

〔GPC測定条件〕

次の条件で実施した。

- (イ) 装置 Waters社製(150C-ALL C/GPC)
 (ロ) カラム 東洋ソーダ製(GMHタイプ)
 (ハ) サンプル量 400 μ l
 (ニ) 温度 140℃
 (ホ) 流速 1 ml/min

本発明の方法で得られる分枝 α -オレフィン系重合体組成物のX線回折法によって測定した結晶化度は、0.5ないし60%、好ましくは0.5ないし50%の範囲にある。この特性値は、本発明の方法で得られる分枝 α -オレフィン系重合体組成物が剛性および引張り特性に優れることを示す尺度であり、他の特性値と一緒に前述の優れた性質を分枝 α -オレフィン系重合体組成物に与えるのに役立っている。結晶化度は1.5mmのプレスシートのX線回折測定により述べた。

本発明の方法で得られる分枝 α -オレフィン系重合体組成物の10℃におけるn-デカン可溶分量

に溶解させる。この様にして得られた均一溶液を室温に冷却した後、-20℃に保持された四塩化チタン200 l(1800 mmol)中に1時間に亘って全量滴下投入する。投入終了後、この混合液の温度を4時間かけて110℃に昇温し、110℃に達したところでジイソブチルフルレート2.68 l(12.5 mmol)を添加しこれより2時間同温度にて攪拌下保持する。2時間の反応終了後濾過にて固体部を採取し、この固体部を200 lのTiCl₄にて再懸濁させた後、再び110℃で2時間、加熱反応を行う。反応終了後、再び熱濾過にて固体部を採取し、110℃でデカン及びヘキサンにて、洗液中に遊離のチタン化合物が検出されなくなる迄充分洗浄する。以上の製造方法にて合成されたチタン触媒成分(a)はヘキサンスラリーとして保存するが、このうち一部を触媒組成を調べる目的で乾燥する。この様にして得られたチタン触媒成分(a)の組成はチタン3.1重量%、塩素56.0重量%、マグネシウム17.0重量%およびジイソブチルフルレート20.9重量%であった。

は0.1ないし20重量%の範囲、好ましくは0.5ないし10重量%の範囲にある。なお、本発明の方法で得られる分枝 α -オレフィン系重合体組成物の10℃におけるn-デカン可溶分量は次の方法に従って測定した。すなわち、1gの重合体を100 mlのn-デカンに溶解した後10℃に冷却し、10℃で1時間放置し、高結晶性成分を析出させた。濾過により可溶部を採取し、溶媒を除去して秤量し、n-デカン可溶分量(wt%)を求めた。

〔実施例〕

次に、本発明の方法を実施例によって具体的に説明する。

実施例1~3

＜チタン触媒成分(a)の調製＞

無水塩化マグネシウム4.76 kg(50 mmol)、デカン25 lおよび2-エチルヘキシルアルコール23.4 l(150 mmol)を130℃で2時間加熱し均一溶液とした後、この溶液中に無水フタル酸1.11 kg(7.5 mmol)を添加し、130℃にて更に1時間攪拌混合を行い、無水フタル酸を該均一溶液

＜予備重合＞

50 lの攪拌機付反応器に25 lのn-デカン、250 mmolのトリエチルアルミニウム、50 mmolのトリノチルノトキシシラン、チタン原子に換算して250 mmolのチタン触媒成分(a)を入れた。温度を20℃に保ちながら、7.5 kgの4-メチル-1-ペンテンを1時間で加え、更に20℃で2時間反応させた。さらに、500 gの3-メチル-1-ペンテンを一度に加え、20℃で2時間反応させた。反応物をガラスフィルターで濾過し、25 lのn-ヘキサンに再懸濁した。予備重合量はチタン1 mmol当り300 gであった。

＜重 合＞

用いた重合装置を第1図に示す。重合器1は、直径230 mm、容積20 lであり、重合器2は、直径34 cm、反応部容積35 lの流動層重合反応器である。

重合器1にヘキサンスラリーとした前記予備重合触媒をチタン原子に換算して表1に示す割合で連続的に供給し、また、トリエチルアルミニウム

〔GPC測定条件〕

次の条件で実施した。

- (イ) 装置 Waters社製(150C-AL
C/GPC)
- (ロ) カラム 東洋ソーグ製(GMHタイプ)
- (ハ) サンプル量 400 μ l
- (ニ) 温度 140℃
- (ホ) 流速 1ml/min

本発明の方法で得られる分枝 α -オレフィン系重合体組成物のX線回折法によって測定した結晶化度は、0.5ないし60%、好ましくは0.5ないし50%の範囲にある。この特性値は、本発明の方法で得られる分枝 α -オレフィン系重合体組成物が剛性および引張り特性に優れることを示す尺度であり、他の特性値と一緒に前述の優れた性質を分枝 α -オレフィン系重合体組成物に与えるのに役立っている。結晶化度は1.5mmのプレスシートのX線回折測定により述べた。

本発明の方法で得られる分枝 α -オレフィン系重合体組成物の10℃におけるn-デカン可溶分量

に溶解させる。この様にして得られた均一溶液を室温に冷却した後、-20℃に保持された四塩化チタン200 ℓ (1800mol)中に1時間に亘って全量滴下装入する。装入終了後、この混合液の温度を4時間かけて110℃に昇温し、110℃に達したところでジイソブチルフタレート2.68 ℓ (12.5mol)を添加しこれより2時間同温度にて攪拌下保持する。2時間の反応終了後伊過にて固体部を採取し、この固体部を200 ℓ のTiCl₄にて再懸濁させた後、再び110℃で2時間、加熱反応を行う。反応終了後、再び熱伊過にて固体部を採取し、110℃でデカン及びヘキサンにて、洗液中に遊離のチタン化合物が検出されなくなる迄充分洗浄する。以上の製造方法にて合成されたチタン触媒成分(a)はヘキサンスラリーとして保存するが、このうち一部を触媒組成を調べる目的で乾燥する。この様にして得られたチタン触媒成分(a)の組成はチタン3.1重量%、塩素56.0重量%、マグネシウム17.0重量%およびジイソブチルフタレート20.9重量%であった。

は0.1ないし20重量%の範囲、好ましくは0.5ないし10重量%の範囲にある。なお、本発明の方法で得られる分枝 α -オレフィン系重合体組成物の10℃におけるn-デカン可溶分量は次の方法に従って測定した。すなわち、1gの重合体を100mlのn-デカンに溶解した後10℃に冷却し、10℃で1時間放置し、高結晶性成分を析出させた。伊過により可溶部を採取し、溶媒を除去して秤量し、n-デカン可溶分量(wt%)を求めた。

〔実施例〕

次に、本発明の方法を実施例によって具体的に説明する。

実施例1~3

＜チタン触媒成分(a)の調製＞

無水塩化マグネシウム4.76kg(50mol)、デカン25 ℓ および2-エチルヘキシルアルコール23.4 ℓ (150mol)を130℃で2時間加熱し均一溶液とした後、この溶液中に無水フタル酸1.11kg(7.5mol)を添加し、130℃にて更に1時間攪拌混合を行い、無水フタル酸を該均一溶液

＜予備重合＞

50 ℓ の攪拌機付反応器に25 ℓ のn-デカン、250mmolのトリエチルアルミニウム、50mmolのトリノチルノトキシシラン、チタン原子に換算して250mmolのチタン触媒成分(a)を入れた。温度を20℃に保ちながら、7.5kgの4-メチル-1-ペンテンを1時間で加え、更に20℃で2時間反応させた。さらに、500gの3-メチル-1-ペンテンを一度に加え、20℃で2時間反応させた。反応物をガラスフィルターで伊過し、25 ℓ のn-ヘキサンに再懸濁した。予備重合量はチタン1mmol当り300gであった。

＜重 合＞

用いた重合装置を第1図に示す。重合器1は、直径230mm、容積20 ℓ であり、重合器2は、直径34cm、反応部容積35 ℓ の流動層重合反応器である。

重合器1にヘキサンスラリーとした前記予備重合触媒をチタン原子に換算して表1に示す割合で連続的に供給し、また、トリエチルアルミニウム